



(19)

(11) Publication number:

03263454 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02060924

(51) Intl. Cl.: C08L 59/00

(22) Application date: 14.03.90

(30) Priority:	(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
(43) Date of application publication: 22.11.91	(72) Inventor: NAGASAKI KOSUKE HATA TADASHIGE MATSUZAKI KAZUHIKO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

(54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a polyoxymethylene composition having improved fluidity and excellent moldability and suitable as an engineering plastics without deteriorating the mechanical properties of the base resin by compounding a specific amount of a specific branched polyoxymethylene.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 10-99.9wt.% (preferably 16-80wt.%) of a linear polyoxymethylene with (B) 90-0.1wt.% (preferably 84-20wt.%) of a branched polyoxymethylene produced by the homopolymerization of formaldehyde or trioxane or the copolymerization of formaldehyde or trioxane and a cyclic ether (e.g. ethylene oxide) in the presence of a polyhydric alcohol having ≥ 3 hydroxyl groups in one molecule (e.g. glycerol).

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

訂正有り
⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-263454

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 L 59/00

識別記号
LMP

庁内整理番号
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリオキシメチレン組成物

⑯ 特 願 平2-60924

⑰ 出 願 平2(1990)3月14日

⑱ 発 明 者	長 崎 浩 介	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	畑 忠 重	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 崎 一 彦	岡山県倉敷市潮通3丁目13番1	旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人	旭化成工業株式会社	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	
⑳ 代 理 人	弁理士 清水 猛	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 線状ポリオキシメチレン10～99.9重量%、

(B) 一分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有する多価アルコールの存在下でホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる分枝ポリオキシメチレン90～0.1重量%とからなるポリオキシメチレン組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、流動性に優れたポリオキシメチレン組成物に関するものである。

更に詳しくは、本発明は、特に靱性の要求され

る部品の分野において、優れた流動性を与えうるポリオキシメチレン組成物に関するものである。

(従来の技術)

ポリオキシメチレンは、優れた機械物性を有するエンジニアリングプラスチックとして、広範な分野で使用されている。通常、ポリオキシメチレンはこれらの使用に際しては射出成形機を用いて成形される。

一般に、分子量の高いポリオキシメチレンは、熔融時の流動性が悪く、射出成形機を用いて成形する場合には、成形品の寸法が不十分となったり、成形品に歪みを生じるなどさまざまな問題を引き起こすことが知られている。

ポリオキシメチレンの流動性を改良する方法としては、ポリオキシメチレンの重合時に多量の分子置換調節剤を添加して重合体の分子量を下げる方法、或いはポリオキシメチレンにポリアルキレングリコール等を加える方法等が知られている。然しながら、これらの場合においては、ポリオキシ

メチレンの機械物性の低下が激しく、ポリオキシメチレンの本来有している性能を大幅に犠牲にしている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、従来技術の問題点を克服し、ポリオキシメチレンの機械物性を損なうことなく、ポリオキシメチレンの流動性を改良し、成形加工性に優れたポリオキシメチレン組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは鋭意検討した結果、線状ポリオキシメチレンと、ある特定の化合物の存在下でホルムアルデヒド又はトリオキサンを単独重合させるか、あるいはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる分岐ポリオキシメチレンとからなるポリオキシメチレン組成物が、ポリオキシメチレンの機械物性を損なうことなく優れた流動性を有し

ていることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は：

(A) 線状ポリオキシメチレン10～99.9重量%、

(B) 一分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有する多価アルコールの存在下でホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる分岐ポリオキシメチレン90～0.1重量%とからなるポリオキシメチレン組成物に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる線状ポリオキシメチレン(A)の第1は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの単独重合体であり、オキシメチレン基の連鎖構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレン(A)の第2は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテル化合物との共重合体であり、オキシメチレン基の

- 3 -

連鎖の間にオキシアルキレン基がランダムに挿入された構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレン(A)の第3は、ポリオキシメチレン単独重合体と環状エーテル化合物との反応によって得られる共重合体であり、上述の第2の線状ポリオキシメチレンと等価の構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレン(A)を構成する成分の1つである環状エーテル化合物には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のアルキレンオキシド；エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等の環状ホルマールがある。

これらの環状エーテル化合物の中でも、特に線状ポリオキシメチレンの機械物性の向上の観点より、エチレンオキシド、エチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

- 5 -

- 4 -

これらの線状ポリオキシメチレン(A)の合成に際しては、ホルムアルデヒドの単独重合には主としてアニオン重合触媒が、トリオキサンの単独重合においてはカチオン重合触媒が、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとの共重合にはカチオン重合触媒が用いられる。

線状ポリオキシメチレンは公知の末端安定化法(例えば、末端エステル化、末端エーテル化、末端加水分解)を用いて安定化されて、組成物に供される。

線状ポリオキシメチレン(A)の190℃、2.16kg標準荷重(ASTM-D1238-57T)下での熔融指数(MI)は0.01～70(8/10分)の範囲であり、実用上の機械物性を満足させる観点より0.1～30の範囲にあることがより好ましい。

本発明で用いることのできる分岐ポリオキシメチレン(B)の第1は、一分子中に少なくとも3個以上の水酸基を有する多価アルコール(以下、多価アルコールと略す)の存在下で、ホルムアルデ

- 6 -

ヒドもしくはトリオキサンを単独重合させることによって得られる重合体である。

分岐ポリオキシメチレン(B)の第2は、多価アルコールの存在下でホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる重合体である。

分岐ポリオキシメチレン(B)を構成する成分の1つである環状エーテルには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のアルキレンオキシド；エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等の環状ホルマール等がある。

これらの環状エーテルの中でも、環分岐効率の観点からエチレンオキシド、エチレングリコールホルマールが特に好ましい。

多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビタンモノエステル、ジグリセリンモノエステル等のトリオール；ペンタ

エリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン等のテトラオール；フルクトース、グルコース等のペンタオール；ソルビトール等のヘキサオールがある。

これらの多価アルコールの中でも入手の容易さと精製の容易さの観点より、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビタンモノエステル、ペンタエリスリトール及びジグリセリンが特に好ましい。

これらの分岐ポリオキシメチレン(B)の合成に際しては、ホルムアルデヒドの単独重合には主としてアニオン重合触媒が、トリオキサンの単独重合にはカチオン重合触媒が、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとの共重合にはカチオン重合触媒が用いられる。

分岐ポリオキシメチレン(B)は重合された後、公知の安定化法を用いて安定化されて組成物に供される。

分岐ポリオキシメチレン(B)の190℃、2.16kg標準荷重(ASTM-D1238-57

- 7 -

T)下での熔融指数(MI)は0.01~30(g/10分)の間にあることが必要であり、より好ましくは0.05~10.5(g/10分)の範囲である。

本発明組成物における線状ポリオキシメチレン(A)と分岐ポリオキシメチレン(B)の配合割合は、線状ポリオキシメチレン(A)10~99.9重量%、分岐ポリオキシメチレン(B)90~0.1重量%の範囲である。線状ポリオキシメチレン(A)の配合割合が10重量%未満である場合には、組成物の機械物性、特に伸度の低下が顕著となり、一方、線状ポリオキシメチレン(A)の配合割合が99.9重量%を超える場合には、組成物の流動性が低下し、成形加工が困難となる観点より制約を受ける。配合割合のより好ましい範囲は、線状ポリオキシメチレン(A)16~80重量%、分岐ポリオキシメチレン(B)84~20重量%である。

分岐ポリオキシメチレン(B)の熔融粘度は、大きな剪断応力に対しては線状ポリオキシメチレン(A)に比べ著しく小さくなる。それ故に、線状ポ

- 8 -

リオキシメチレン(A)に分岐ポリオキシメチレン(B)を添加した組成物は、線状ポリオキシメチレン(A)単独の系と比較すると、流動性、成形加工性に優れた特徴が表れるのである。

本発明の組成物には、ポリオキシメチレンの安定剤として従来公知の化合物を更に添加して用いることも可能である。

公知の安定剤の第1は熱安定剤であり、アミド化合物、ポリアミド、アミジン化合物、メラミン、ポリビニルピロリドン等がある。また、公知の安定剤の第2は酸化防止剤であり、ヒンダードフェノール化合物等がある。また、公知の安定剤の第3は光安定剤であり、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシベンゾフェノン化合物等がある。

これらの安定剤は、通常線状ポリオキシメチレン(A)と分岐ポリオキシメチレン(B)を配合した組成物100重量部に対して0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部添加される。

本発明のポリオキシメチレン組成物には、必要に応じて、他の公知の添加剤、例えば、滑剤、難

燃剤、着色剤などを配合してもよい。

本発明のポリオキシシメチレン組成物を製造するには、各成分を夫々粉末又は粒状で相互に混合し、ついで押出機等の熔融装置を用いて均質化することが必要である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の用語の意味するところは下記の如くである。

① MI :

190℃、2.16 kg標準荷重下での熔融指数 (ASTM-D1238-57T)。

② M. F. R. (Melt Flow Ratio) :

高荷重下での熔融指数 (10×MI) を、190℃で21.60 kgの高荷重を用いて測定する。

次に、次式に従ってM. F. R. を求める。

$$M. F. R. = 10 \times MI / MI$$

M. F. R. はオキシシメチレン重合体及びポリオキシシメチレン組成物の流動性を示す指標であり、M. F. R. が高い程成形加工性に優れる。

- 11 -

吹き込み、56℃にて重合せしめた。重合体をn-ヘキサンより分離後、重合体の末端を無水酢酸でアセチル化することにより、重合体を安定化せしめた。この重合体のMIは1.7 (g/10分)であった。

(2) 分岐ポリオキシシメチレンの製造 :

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジラウレート多価アルコールとしてグリセリンを含むn-ヘキサン中に吹き込み、56℃にて重合せしめた。重合体をn-ヘキサンより分離後、重合体末端を無水酢酸でアセチル化することにより、重合体を安定化せしめた。この重合体のMIは1.0 (g/10分)であった。

(3) 組成物の調製 :

(1)の線状ポリオキシシメチレン20重量%と、(2)の分岐ポリオキシシメチレン80重量%とからなるポリオキシシメチレン混合物100重量部に、以下の化合物を添加した後、30 mmφ押出機にて熔融混合せしめて組成物を調製した。

ナイロン6, 6 0.5 (PHR)

③ 添加量 (PHR) :

線状ポリオキシシメチレンと分岐ポリオキシシメチレンを配合した組成物100重量部当たりの添加量。

④ 酸化防止剤 :

AO-A ; 2, 2-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 、

AO-B ; ペンタエリスリトールテトラキス (3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオネート) 。

⑤ 引張強度、引張降伏点伸度 :

ASTM-C-638に準じて測定した。

また、以下の実施例は、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

(実施例)

実施例1

(1) 線状ポリオキシシメチレンの製造 :

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジラウレートを含むn-ヘキサン中に

- 12 -

AO-A 0.3 (PHR)

この組成物のMIは1.2 (g/10分)であり、10×MIは58.7 (g/10分)、M. F. R. = 48.9であり、優れた流動性、成形加工性を有することが判った。また、この組成物の引張強度は740 kg/cm²、引張降伏点伸度は54%であり、剛性(強度)、韧性とも全く低下していない。

実施例2

(4) 線状ポリオキシシメチレンの製造 :

無水のトリオキサラン98重量%とエチレンオキシド2重量%とを、2枚のΣ型羽根を有するニーダー中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ素ジブチルエーテラートを加え、76℃で重合を開始せしめた。15分後、トリブチルアミンを加えて重合を停止せしめた。次いで、この重合体に5重量%のトリエチルアミン-水混合物を加え、ベント付の30 mmφ押出機に供給した。押出機中で熔融し、加水分解を受けて末端の不安定部分を除去された重合体のMIは3.0 (g/10分)

- 13 -

- 14 -

であった。

(5) 分岐ポリオキシメチレンの製造：

無水のトリオキササン 97.5 重量%、エチレンオキシド 2 重量%、多価アルコールとしてペンタエリスリトール 0.5 重量%をニーダー中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ素ジブチルエーテレートを加え、76℃で重合を開始せしめた。

20分後に重合を停止し、次いでこの重合体を押出機中で熔融させ、加水分解に服せしめることにより安定化させた。この重合体の MI は 0.90 (g/10分) であった。

(6) 組成物の調製：

(4)の線状ポリオキシメチレン 54 重量%と、(5)の分岐ポリオキシメチレン 46 重量%とからなるポリオキシメチレン混合物 100 重量部に、以下の化合物を添加後、30mmφ押出機にて熔融混合せしめた。

メラミン	0.25 (PHR)
AO-B	0.4 (PHR)

この組成物の諸物性は次の通りであった。

- 15 -

ない場合には、流動性が悪く成形加工性が十分でない。

比較例 2

実施例 2 の(4)で得た線状ポリオキシメチレンに以下の化合物を添加した後、30mmφ押出機中で熔融混合せしめた。

メラミン	0.3 (PHR)
AO-B	0.4 (PHR)

この組成物は以下の諸物性を有していた。

MI	3.0 (g/10分)
10×MI	42.9 (g/10分)
M. F. R.	14.3
引張強度	660 (kg/cm ²)
引張降伏点伸度	50 (%)

この場合にも分岐ポリオキシメチレンを添加していないために、流動性が悪く成形加工性が充分とは言えない。

比較例 3

実施例 1 の(1)で得た線状ポリオキシメチレンに流動性改良剤としてポリエチレングリコール(平

MI	1.7 (g/10分)
10×MI	59.7 (g/10分)
M. F. R.	35.1
引張強度	660 (kg/cm ²)
引張降伏点伸度	50 (%)

この組成物は優れた流動性、成形加工性と同時に優れた機械物性を有している。

比較例 1

実施例 1 の(1)で得た線状ポリオキシメチレンに以下の化合物を添加した後、30mmφ押出機中で熔融混合せしめた。

ナイロン 6, 6	0.5 (PHR)
AO-A	0.3 (PHR)

この組成物は、以下の諸物性を有していた。

MI	1.7 (g/10分)
10×MI	25.8 (g/10分)
M. F. R.	15.2
引張強度	740 (kg/cm ²)
引張降伏点伸度	54 (%)

このように分岐ポリオキシメチレンを添加し

- 16 -

均分子量 400) を 10PHR、及び以下の化合物を添加した後、30mmφ押出機中で熔融混合せしめた。

ナイロン 6, 6	0.5 (PHR)
AO-A	0.3 (PHR)

この組成物は、以下の諸物性を有していた。

MI	1.8 (g/10分)
10×MI	48.6 (g/10分)
M. F. R.	27.0
引張強度	580 (kg/cm ²)
引張降伏点伸度	33 (%)

この場合には、流動性は改良されるが、機械物性を大きく損なった。

実施例 3 ~ 11

(7) 線状ポリオキシメチレンの製造：

第 1 表に示す出発物質、環状エーテルを用いて、線状ポリオキシメチレンを合成した。

(8) 分岐ポリオキシメチレンの製造：

第 2 表に示す出発物質、環状エーテル及び多価アルコールを用いて、分岐ポリオキシメチレンを

- 17 -

- 18 -

第1表

実施例	線状ポリオキシメチレン		
	出発原料	環状エーテル	MI (g/10分)
3	ホルムアルデヒド	—	1.0
4	"	エチレンオキシド	9.2
5	トリオキサン	1,4-ブタンジオール-2,3-ジオキサン	2.7
6	"	プロピレンオキシド	5.1
7	"	ブチレンオキシド	10.1
8	"	エチレンジクロール-2,2,3,3-テトラヒドロ-2H-ピラン	4.9
9	"	1,3-ジオキサラン	1.6
10	ポリオキシメチレンジクロール-2,2,3,3-テトラヒドロ-2H-ピラン	1,4-ブタンジオール-2,3-ジオキサン	0.7
11	"	ブチレンジクロール-2,2,3,3-テトラヒドロ-2H-ピラン	3.4

合成した。

(9) 組成物の調製:

第1表に示した線状ポリオキシメチレンと第2表に示した分枝ポリオキシメチレンとの混合物100重量部に、以下に示す安定剤を添加し、30mmφ押出機を用いて熔融混合した。

ナイロン 6/6-10 二元コポリマー

0.5 (PHR)

AO-A

0.4 (PHR)

各実施例における線状ポリオキシメチレンと分枝ポリオキシメチレンとの混合割合を第3表に記載した。また、これらの組成物の諸物性を第3表に併せて示した。

いずれの実施例においても、流動性に優れかつ優れた剛性と靱性を併せ持つ組成物が得られた。

- 19 -

- 20 -

第2表

実施例	分枝ポリオキシメチレン		
	出発原料	環状エーテル	MI (g/10分)
3	ホルムアルデヒド	—	0.4
4	"	グリセリン	8.5
5	"	ジグリセリン	0.7
6	トリオキサン	エチレンジクロール-2,2,3,3-テトラヒドロ-2H-ピラン	3.6
7	"	プロピレンオキシド	7.3
8	"	ブチレンオキシド	1.5
9	"	1,4-ブタンジオール-2,3-ジオキサン	2.1
10	"	1,3-ジオキサラン	4.2
11	"	プロピレンオキシド	1.6

- 21 -

第3表

実施例	ポリオキシメチレン組成物		組成物の諸物性			
	線状ポリオキシメチレン (重量%)	分枝ポリオキシメチレン (重量%)	MI (g/10分)	10×MI (g/10分)	M.F.R. (kg/cm ²)	引張強度 (kg/cm ²)
3	70	30	0.7	24.4	34.9	760
4	38	62	8.8	411.8	46.8	720
5	41	59	0.9	38.4	42.7	695
6	23	77	4.2	202.0	48.1	680
7	11	89	8.5	514.3	60.5	690
8	18	82	1.8	103.9	57.7	675
9	50	50	1.9	69.0	36.3	705
10	60	40	2.5	74.0	29.6	687
11	44	56	2.6	104.8	40.3	700

- 22 -

比較例 4～7

00 線状ポリオキシメチレンの製造:

第4表に示す出発物質、環状エーテルを用いて、線状ポリオキシメチレンを合成した。

00 分岐ポリオキシメチレンの製造:

第5表に示す出発物質、環状エーテル及び多価アルコールを用いて、分岐ポリオキシメチレンを合成した。

00 組成物の調製:

第4表に示した線状ポリオキシメチレンと第5表に示した分岐ポリオキシメチレンとの混合物100重量部に、以下に示す安定剤を添加し、30mmφ押出機を用いて熔融混合した。

ナイロン 6/6-10 二元コポリマー

0.5 (PHR)

AO-A

0.4 (PHR)

各比較例における線状ポリオキシメチレンと分岐ポリオキシメチレンとの混合割合を第6表に記載した。また、これらの組成物の諸物性を第6表に併せて示した。

- 23 -

第4表

比較例	線状ポリオキシメチレン		
	出発原料	環状エーテル	MI (g/10分)
4	ホルムアルデヒド	———	1.0
5	"	エチレンオキシド	9.2
6	トリオキサン	プロピレンオキシド	5.1
7	"	1,3-ジオキサラン	1.6

- 25 -

これらの例の如く、線状ポリオキシメチレンの混合割合が10重量%に満たない場合には、組成物の流動性は優れていたが、機械物質を大きく損なった。

一方、線状ポリオキシメチレンの混合割合が99.9重量%を越えた場合には、得られた組成物の流動性が悪く、成形加工性が充分でなかった。

- 24 -

第5表

比較例	分岐ポリオキシメチレン			
	出発原料	環状エーテル	多価アルコール	MI (g/10分)
4	ホルムアルデヒド	———	1,2,3-グリセロール	0.4
5	"	———	グリセリン	8.5
6	トリオキサン	エチレンオキシド	1,3-ブチジオール	3.6
7	"	1,4-ジオキサラン	1,3-ブチジオール	2.1

- 26 -

第6表

比較例	ポリオキシメチレン組成物		組成物の結物性				
	線状ポリオキシメチレン (重量%)	分岐ポリオキシメチレン (重量%)	MI (g/10分)	10×MI (g/10分)	H.F.R.	引張強度 (kg/cm ²)	引張降伏点 伸度(%)
4	99.95	0.05	1.0	18.6	18.6	760	54
5	8	92	8.5	512.6	60.3	603	31
6	99.97	0.03	5.1	83.1	16.3	675	50
7	5	95	2.1	141.1	67.2	581	29

- 27 -

(発明の効果)

本発明においては、線状ポリオキシメチレンに特定の分岐ポリオキシメチレンを特定量ブレンドした組成物としたので、ポリオキシメチレン自体のもつ機械的物性を損なうことなく加工性に優れたポリオキシメチレン組成物が得られる。

このような組成物は、靱性の要求される部品用のエンジニアリングプラスチックとして有用である。

代理人 清水



(ほか1名)